

国家执业药师资格考试应试指南

中 药 化 学

国家药品监督管理局人事教育司 组织编写

主 编 吴立军

主 审 姚新生

编 委 (按姓氏笔画排序)

孔令义 匡海学

刘焱文 吴立军

中 国 医 药 科 技 出 版 社

登记证号(京)075号

内 容 提 要

本书为《国家执业药师资格考试应试指南》之一——《中药化学》由国家药品监督管理局人事教育司组织有关专家教授根据国家药品监督管理局组织修订、国家人事部审定的《国家执业药师资格考试考试大纲》编撰。全书分总论和各论两部分。总论概述了中药化学的研究任务和研究方法；各论对生物碱、苷类、醌类、香豆素、黄酮、萜类、皂苷、强心甘等中药化学成分的结构特征、理化性质、提取分离、检识及结构测定等内容作了系统论述。全书内容紧扣《考试大纲》，重点突出，叙述简明扼要，为执业药师资格考试应试人员必备用书。

图书在版编目(CIP)数据

中药化学 / 吴立军主编. —北京：中国医药科技出版社，
2000.4

(国家执业药师资格考试应试指南 / 国家药品监督管理局
人事教育司组织编写)

ISBN 7-5067-2248-8

I. 中… II. 吴… III. 中药化学-中药人员-资格考
核-自学参考资料 IV. R284

中国版本图书馆 CIP 数据核字：(2000) 第 5720 号

中国医药科技出版社 出版
(北京市海淀区文慧园北路甲 22 号)
(邮政编码 100088)

北京集惠印刷有限公司 印刷
全国各地新华书店 经销

*
开本 787×1092mm¹/₁₆ 印张 17
字数 322 千字 印数 29001—35000

2001 年 6 月第 1 版第 3 次印刷

定价：34.00 元

本社图书如存在印装质量问题 请与本社联系调换

国家执业药师资格考试大纲及应试指南

编审委员会

名誉主任委员 郑筱萸

主任委员 邵明立

副主任委员 金秀范 曹文庄 徐幼军

委 员 (按姓氏笔画排列)

宁广荣 白慧良 朱长浩 朱景申

刘汉清 华维一 毕殿洲 吴立军

吴永佩 吴凯云 李 军 李 端

李家实 李舜年 杨世民 张世臣

张淑芳 金世元 陆丽珠 胡圣榆

郑 虎 赵 葆 姚新生 钱之玉

黄泰康 常章富 阎玉凝 董善年

谢秀琼 颜正华

前 言

中共中央在《关于建立社会主义市场经济体制若干问题的决定》中指出：“要制定各种职业的资格标准和录用标准，实行学历文凭和职业资格两种证书制度，逐步实行公开招聘，平等竞争，促进人才合理流动。”据此，国家有关部门正式颁发《职业资格证书规定》。《规定》指出：“职业资格是对从事某一职业所必备的学识、技术和能力的基本要求。职业资格包括从业资格和执业资格。从业资格是指从事某一专业（工种）学识和能力的起点标准。执业资格是指政府对某些责任较大、社会通用性较强、关系公共利益的专业（工种）实行准入控制，是依法独立开业或从事某一特定专业（工种）学识、技术和能力的必备标准。”

药品是用于人类防病治病和康复保健的特殊商品。加强药品管理，提高药品质量，保障用药安全有效，是关系到人民身体健康的大事。因此，国家决定在药品生产、经营、使用单位实行执业药师资格制度，要求“凡从事药品生产、经营、使用的单位均应配备相应的执业药师，并以此作为开办药品生产、经营、使用单位的必备条件之一。”

根据中华人民共和国人事部、国家药品监督管理局人发〔1999〕34号文件精神，国家执业药师资格考试分为四个科目：①药事管理与法规；②药学（中药学）专业知识（一）；③药学（中药学）专业知识（二）；④药学（中药学）综合知识与技能。

为了配合国家执业药师资格考试，指导应试人员备考，依据国家药品监督管理局组织修订、中华人民共和国人事部审定的《国家执业药师资格考试考试大纲》，我司组织有关专家编写了国家执业药师资格考试应试指南，经国家执业药师资格考试大纲及应试指南编审委员会审定共十二册，分别是《药理学》、《药物分析》、《药剂学》、《药物化学》、《中药学》、《中药药剂学》、《中药鉴定学》、《中药化学》、《药事管理》、《药事法规汇编》、《药学综合知识与技能》和《中药学综合知识与技能》。其中《药事法规汇编》、《药学综合知识与技能》和《中药学综合知识与技能》现为试用教材，拟通过实践进一步修订完善。

本套应试指南内容紧扣考试大纲，实用性强，作为各单位开展考前培训和应试人员必备的教材。

国家药品监督管理局人事教育司

2000年1月

编写说明

本书由国家药品监督管理局人事教育司组织编写，由中国药科大学孔令义教授（第三、四、五章）、黑龙江中医药大学匡海学教授（第八、九章）、湖北中医学院刘焱文教授（第二、七、十一章）和沈阳药科大学吴立军教授（第一、六、十、十二章）执笔，并由吴立军教授担任主编。书中内容与《国家执业药师资格考试考试大纲》中中药化学考试大纲内容紧密结合，具有很强的实用性和针对性，是选考中药化学考生的必读教材。

本书除对执业药师资格考试的应试人员具有重要的指导作用外，对其他药学人员的学习和工作亦具有重要的参考价值。

由于编者的能力和水平所限，加之时间紧迫，本书定有不当及谬误之处，敬请读者给予批评指正！

编 者

2000 年 2 月 1 日

目 录

第一章 总论	(1)
第一节 绪论	(1)
第二节 中药有效成分的提取与分离	(3)
一、中药有效成分的提取	(3)
二、中药有效成分的分离与精制	(3)
第三节 中药化学成分的结构研究方法	(15)
一、化合物的纯度测定	(15)
二、结构研究的主要程序	(16)
三、结构研究中采用的主要方法	(17)
第二章 生物碱	(21)
第一节 结构与分类	(22)
一、吡啶类生物碱	(22)
二、莨菪烷类生物碱	(23)
三、异喹啉类生物碱	(23)
四、吲哚类生物碱	(25)
五、其他类生物碱	(26)
第二节 理化性质	(26)
一、性状	(26)
二、旋光性	(26)
三、溶解性	(27)
四、碱性	(27)
五、沉淀反应	(32)
六、显色反应	(33)
第三节 提取与分离	(34)
一、提取	(34)
二、分离	(35)
第四节 色谱鉴别	(40)
一、色谱法在生物碱鉴别中的应用	(40)
二、薄层色谱	(40)
三、纸色谱	(42)
四、高效液相色谱	(42)
五、气相色谱	(44)
第五节 实例	(45)
一、麻黄	(45)
二、黄连	(47)

三、洋金花	(49)
四、苦参	(53)
五、汉防己	(54)
六、马钱子	(55)
七、乌头(附子)	(56)
第三章 苷类	(58)
第一节 结构与分类	(60)
一、按苷元的化学结构分类	(60)
二、按苷类在植物体内的存在状况分类	(60)
三、按苷键原子分类	(61)
第二节 理化性质	(64)
一、一般形态和溶解度	(64)
二、旋光性	(64)
三、苷键的裂解	(64)
四、显色反应	(67)
第三节 提取与分离	(68)
第四节 鉴别与结构测定	(69)
一、糖的鉴定	(69)
二、糖链的结构测定	(71)
第五节 实例——苦杏仁	(76)
第四章 醌类	(78)
第一节 结构与分类	(78)
一、苯醌类	(78)
二、萘醌类	(79)
三、菲醌类	(79)
四、蒽醌类	(80)
第二节 理化性质	(83)
一、性状	(83)
二、升华性	(83)
三、溶解性	(83)
四、酸碱性	(83)
五、显色反应	(84)
第三节 提取与分离	(85)
一、提取	(85)
二、分离	(85)
第四节 结构测定	(86)
一、紫外光谱法	(86)
二、红外光谱法	(87)
三、质谱法	(88)

第五章 香豆素和木脂素	(89)
第一节 香豆素	(90)
一、结构与分类	(90)
二、理化性质	(93)
三、提取与分离	(94)
四、荧光性质及显色反应	(94)
五、结构测定	(95)
六、含香豆素类化合物的中药实例	(96)
第二节 木脂素	(97)
一、结构与分类	(97)
二、理化性质	(101)
三、含木脂素的中药实例	(101)
第六章 黄酮	(103)
第一节 结构与分类	(103)
一、苷元的结构分类	(103)
二、黄酮苷的糖的结构分类	(103)
第二节 理化性质	(106)
一、性状	(106)
二、溶解性	(106)
三、酸性与碱性	(107)
四、显色反应	(107)
第三节 提取与分离	(110)
一、提取	(110)
二、分离	(111)
第四节 实例	(113)
一、黄芩	(113)
二、葛根	(115)
三、银杏叶	(115)
四、槐米	(116)
五、陈皮	(117)
六、满山红	(117)
第五节 鉴别与结构测定	(119)
一、色谱法在黄酮类化合物鉴别中的应用	(119)
二、紫外及可见光谱在黄酮类化合物鉴别中的应用	(120)
三、氢核磁共振在黄酮类化合物结构分析中的应用	(128)
四、碳核磁共振在黄酮类化合物结构测定中的应用	(134)
第七章 萜类和挥发油	(138)
第一节 萜类	(138)
一、生源途径	(138)

二、结构与分类	(140)
三、理化性质	(141)
四、环烯醚萜类	(142)
第二节 挥发油	(144)
一、结构与分类	(144)
二、理化性质	(145)
三、提取与分离	(146)
四、气相色谱鉴别	(148)
第三节 实例	(151)
一、紫杉	(151)
二、龙胆	(152)
第八章 皂苷	(155)
第一节 结构与分类	(155)
一、甾体皂苷	(155)
二、三萜皂苷	(159)
第二节 理化性质	(161)
一、性状	(161)
二、溶解性	(162)
三、发泡性	(162)
四、溶血性	(162)
五、熔点与旋光度	(163)
六、皂苷的水解	(163)
第三节 提取与分离	(163)
一、皂苷的提取	(163)
二、皂苷元的提取	(164)
三、皂苷的精制和分离	(165)
第四节 鉴别与结构测定	(166)
一、鉴别	(166)
二、结构测定	(167)
第五节 实例	(169)
一、人参	(169)
二、甘草	(171)
三、柴胡	(174)
四、知母	(176)
第九章 强心苷	(178)
第一节 结构与分类	(178)
一、强心苷元	(178)
二、糖部分	(180)
三、糖和强心苷元的连接方式	(181)

第二节 理化性质	(182)
一、性状	(182)
二、溶解性	(182)
三、水解性	(183)
第三节 提取与分离	(186)
一、提取	(186)
二、分离	(187)
三、实例——去乙酰毛花洋地黄苷丙(西地兰)	(188)
第四节 鉴别与结构测定	(190)
一、鉴别	(190)
二、结构测定	(193)
第十章 主要动物药化学成分	(194)
一、胆汁酸类及含该类成分的重要中药	(194)
二、蟾蜍浆和蟾酥	(196)
三、麝香	(198)
第十一章 其他成分	(199)
第一节 鞣质	(199)
一、结构与分类	(199)
二、理化性质	(201)
三、提取与分离	(202)
四、除鞣质的方法	(202)
第二节 有机酸	(203)
一、结构与分类	(203)
二、理化性质	(204)
三、提取与分离	(204)
四、实例——金银花	(205)
第三节 氨基酸、蛋白质和酶	(206)
一、氨基酸	(206)
二、蛋白质	(206)
三、酶	(207)
第四节 多糖	(207)
第十二章 中药化学在中药研究及开发中的地位与作用	(208)
第一节 中药化学研究的意义	(208)
一、探索中药防治疾病的原理	(208)
二、改进药物剂型、提高临床疗效	(208)
三、控制中药及其制剂的质量	(209)
四、提供中药炮制的现代科学依据	(209)
五、开辟药源、开发新药	(209)
第二节 中药有效成分的研究方法	(210)

一、调查研究.....	(210)
一、中药化学成分的预试验.....	(212)
二、活性成分的筛选.....	(213)
第三节 中药现代化发展趋势与中药化学.....	(213)

第一章 总论

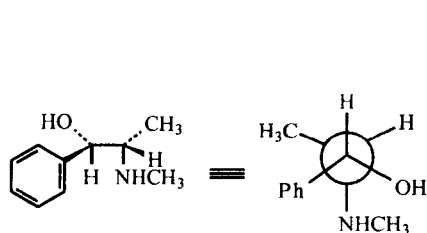
中药化学是运用现代科学理论与方法研究中药中化学成分的一门学科。其研究内容包括各类中药的化学成分（主要是生理活性成分或药效成分）的结构特点、物理化学性质、提取分离方法以及主要类型化学成分的结构鉴定等。此外，还涉及主要类型化学成分的生物合成途径等内容。

第一节 绪论

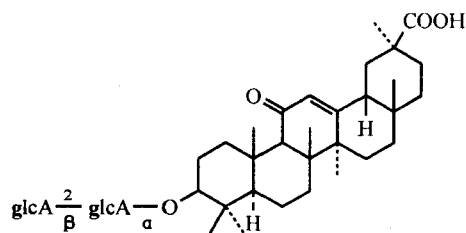
中药是药物的一个重要组成部分。人类自古以来，在与疾病作斗争过程中，通过以身试药、日积月累，对中药的应用累积了丰富的经验。中药与中医一起构成了中华民族文化的瑰宝，是中华民族五千年来得以繁衍昌盛的一个重要保证，也是全人类的宝贵遗产。

中药来自植物、动物、矿物，并以植物来源为主，种类繁多，仅《本草纲目》（明·李时珍）中就记载 1892 种。《本草纲目拾遗》（清·赵学敏）又补充 1021 种。相信随着科学、技术的进步，医疗实践的发展以及国家、地区、民族间文化交流的扩大，这个数字还会不断变化、发展。例如，近来号称“生命的摇篮”、占地球表面积 2/3 的海洋中所含的生物资源由于科学技术的进步正在不断得到开发，出现了许多可喜的苗头。又如随着生命科学的进步、人体自身功能调节系统的不断阐明，许多内源性生理活性物质也正在不断地被揭露出来。在此基础上人们运用酶、受体、细胞及分子水平上建立起来的新的生物活性测试体系进行广泛的筛选，还将发现更多的新的天然药物。

中药之所以能够防病治病，其物质基础在于所含的有效成分。然而一种中药往往含有结构、性质不尽相同的多种成分。例如中药麻黄（*Ephedra spp.* 的地上全草）中就含有左旋麻黄碱等多种生物碱类物质以及挥发油、淀粉、树脂、叶绿素、纤维素、草酸钙等其他成分；中药甘草（*Glycyrrhiza uralensis* 的根及根茎）中则含有甘草酸等多种皂苷以及黄酮类、淀粉、纤维素、草酸钙等成分。以上两例中，左旋麻黄碱具有平喘、解痉作用，甘草酸则具有抗炎、抗过敏、治疗胃溃疡的作用，分别被认为是麻黄及甘草中的代表性有



麻黄碱

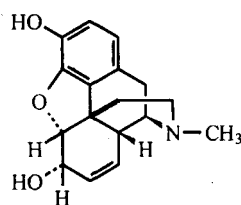


甘草酸

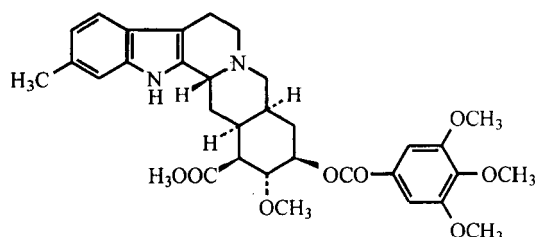
效成分。但淀粉、树脂、叶绿素等则一般认为是无效成分或者杂质。以麻黄及甘草为原料制成的浸膏或制剂，其质量常分别以左旋麻黄碱及甘草酸的含量为基准进行控制。加工生产过程中并注意设法除去那些无用的杂质，以得到富集有效成分的制剂甚至直接得到这些有效成分的纯品。麻黄碱盐酸盐及甘草酸的钠、钾盐及铵盐目前均已作为正式药品收载在许多国家的药典中。

应当强调指出，从中药及其他天然药物中，真正搞清有效成分的品种是不多的。更多的只是一些生理活性成分，即经过不同程度药效试验或生物活性试验，包括体外（in vitro）及体内（in vivo）试验，证明对机体具有一定生理活性的成分。但是，它们并不一定是真正代表某中药临床疗效的有效成分。另外，所谓有效成分或生理活性成分，与无效成分或非生理活性成分的概念，也不能简单地机械地理解。以氨基酸、蛋白质、多糖类成分为例，在多数场合下均视为无效成分，并在加工过程中尽量设法除去，但在鹌鹑菜、天花粉、猪苓等药物中，却分别被证实是驱虫（鹌鹑菜中的氨基酸）、引产（天花粉中的蛋白质）及抗肿瘤（猪苓中的多糖）的有效成分。

中药化学的发展离不开现代科学技术的进步。过去，一个天然化合物从中药中分离、纯化，到确定结构、人工合成需要很长的时间。以吗啡为例，1804~1806年发现，1925年提出正确结构，1952年人工全合成，总共花了约150年时间。而利血平从发现、确定结构，到人工全合成，只用了几年时间（1952~1956年）。近30年来，由于各种色谱技术及谱学技术的进步及广泛应用，中药化学的发展取得了更为显著的进步，研究工作的速度大大加快，水平大大提高，研究工作的深度与广度也已今非昔比。许多过去令人望而生畏、不敢涉足的领域，如机体内源性生理活性物质，微量、水溶性、不安定的成分以及大分子物质等都已提到了研究日程。



吗啡
（鸦片中成分，镇痛）



利血平
（蛇木中成分，降压）

另外，过去在测定一个化合物结构时，往往需要用化学方法进行降解或作成适当衍生物进行比较才有可能予以确认，因此一般需要至少几百毫克甚至几克的纯物质。十几毫克乃至几十毫克的物质往往因为无法测定而被束之高阁。现在，由于科学技术的飞跃发展，尤其核磁共振（NMR）、质谱（MS）及单晶 X-射线衍射（X-Ray Crystal Analysis）在设备、性能及测试技术方面的大幅度改善，以及计算机的广泛运用，结构测定需要的样品量已大幅度降低，十几毫克甚至几毫克就可以完成测定工作。

目前，我国中药化学研究工作的步伐已经大大加快，研究水平也有很大提高，加上我国拥有丰富的中药资源，相信进入21世纪一定能对人类做出更大的贡献。

第二节 中药有效成分的提取与分离

中药化学的研究是从有效成分或生理活性化合物的提取、分离工作开始。在进行提取之前，应对所用材料的基源（如动、植物的学名）、产地、药用部位、采集时间与方法进行考查，并系统查阅文献，以充分了解、利用前人的经验。

目的物为已知成分或已知化学结构类型，如从甘草中提取甘草酸、麻黄中提取麻黄碱，或从植物中提取某类成分如总生物碱或总酸性成分时，工作比较简单。一般宜先查阅有关资料，搜集比较该种或该类成分的各种提取方案，尤其是工业生产方法，再根据具体条件加以选用。从中草药或天然药物中寻找未知有效成分或有效部位时，情况比较复杂。只能根据预先确定的目标，在适当的活性测试体系指导下，进行提取、分离并以相应的动物模型筛选、临床验证、反复实践，才能达到目的。这里先简要讨论物质提取分离的一般原理及常用方法。

一、中药有效成分的提取

从药材中提取活性成分的方法有溶剂法、水蒸汽蒸馏法及升华法等。后两种方法的应用范围十分有限（在相应的章节中介绍），大多数情况下是采用溶剂提取法。溶剂提取法系选择适当溶剂将中药中的化学成分从药材中提取出来。一般如无特殊规定，药料须经干燥并适当粉碎，以利增大与溶剂的接触表面，提高萃取效率。一般而言，植物成分中，萜类、甾体等脂环类及芳香类化合物因为极性较小，易溶于氯仿、乙醚等亲脂性溶剂中；而糖苷、氨基酸等类成分则极性较大，易溶于水及含水醇中；至于酸性、碱性及两性化合物，因为存在状态（分子或离子形式）随溶剂而异，故溶解度将随 pH 而改变。但是，从药材中提取活性成分时，由于存在多种成分间的相互助溶作用，情况要复杂得多。因此，从药材中提取活性成分很难有一个固定的模式。通常需根据提取要求、目的成分及杂质的性质差别以及溶剂的溶解能力来确定。一般，可将固体药材按极性递增方式，用不同溶剂，如石油醚或汽油（可提出油脂、蜡、叶绿素、挥发油、游离甾体及三萜类化合物）、氯仿或乙酸乙酯（可提出游离生物碱、有机酸及黄酮、香豆素的苷元等中等极性化合物）、丙酮或乙醇、甲醇（可提出苷类、生物碱盐以及鞣质等极性化合物）及水（可提取氨基酸、糖类、无机盐等水溶性成分）依次进行提取。得到的各个馏分经活性测试确定有效部位后再做进一步分离。另外，也可将药材直接用乙醇、含水乙醇或含水丙酮提取，提取液浓缩成膏，拌以硅藻土等辅料，减压干燥成粉后，再用上述不同溶剂进行分步处理。

二、中药有效成分的分离与精制

以上所得物质多为混合物。尚需进一步分离及精制。常用方法及原理如下：

（一）根据物质溶解度差别进行分离

许多分离物质的操作需要在溶液中进行。实践中可以采用下列方法：

（1）利用不同温度可引起物质溶解度的改变的性质以分离物质，如常见的结晶及重结晶等方法。

（2）在溶液中加入另一种溶剂以改变混合溶剂的极性，使一部分物质沉淀析出，从而

实现分离。如在药材浓缩水提取液中加入数倍量高浓度乙醇，使沉淀而除去多糖、蛋白质等水溶性杂质（水提醇沉法）；或在浓缩乙醇提取液中加入数倍量水稀释，放置使沉淀而除去树脂、叶绿素等水不溶性杂质（醇提水沉法）；或在乙醇浓缩液中加入数倍量乙醚（醇提醚沉法）或丙酮（醇提丙酮沉法），可使皂苷沉淀析出，而脂溶性的树脂等杂质则留在母液中。

(3) 对酸性、碱性或两性有机化合物来说，常可通过加入酸、碱以调节溶液的 pH，改变分子的存在状态（游离型或解离型），从而改变溶解度而实现分离。例如，一些生物碱类用酸水从药材中提出后，加碱调至碱性即可从水中沉淀析出（酸提碱沉法）。至于提取黄酮、蒽醌类酚酸性成分时采用的碱提酸沉法，以及调节 pH 至等电点使蛋白质沉淀的方法等也均属于这一类型。这种方法因为简便易行，在工业生产中用得最广。

(4) 酸性或碱性化合物还可通过加入某种沉淀试剂使之生成水不溶性的盐类沉淀等析出。例如酸性化合物可生成钙盐、钡盐、铅盐等；碱性化合物如生物碱等，可生成苦味酸盐、苦酮酸盐等有机酸盐或磷钼酸盐、磷钨酸盐、雷氏盐等无机酸盐。得到的有机酸金属盐类（如铅盐）沉淀悬浮于水或含水乙醇中，通入硫化氢气体进行复分解反应，使金属硫化物沉淀后，即可回收得到纯化的游离的有机酸类化合物。至于生物碱等碱性有机化合物的有机酸盐类则可悬浮于水中，加入无机酸，使有机酸游离后先用乙醚萃取除去，然后再进行碱化、有机溶剂萃取，回收有机溶剂即可得到纯化了了的碱性化学成分。

(二) 根据物质在两相溶剂中的分配比不同进行分离

常见的方法有简单的液-液萃取法、及液-液分配色谱（LC 或 LLC）等。

以下重点就液-液萃取的基本原理及方法作简单介绍。

1. 液-液萃取与分配系数 K 值 两种相互不能任意混溶的溶剂（例如氯仿与水）置分液漏斗中进行充分振摇，放置后即可分成两相。此时其中如含有溶质，则溶质在两相溶剂中的分配比（ K ）在一定温度及压力下为一常数，可以式（1-1）表示：

$$K = C_U / C_L \quad (1-1)$$

K ：示分配系数； C_U ：示溶质在上相溶剂中的浓度； C_L ：示溶质在下相溶剂中的浓度。

现在假定有 A、B 两种溶质用氯仿及水进行分配，如 A、B 均为 1.0 g， $K_A = 10$ ， $K_B = 0.1$ ，两相溶剂体积比 $V_{CHCl_3} / V_{H_2O} = 1$ ，则用分液漏斗作一次振摇分配平衡后，90% 以上的溶质 A 将分配在上相溶剂（水）中，不到 10% 的溶质 A 则分配到下相溶剂（氯仿）中。同理， $K_B = 0.1 = 1/10$ ，则振摇平衡后，溶质 B 的分配将与 A 相反。留在水中的不到 10%，90% 以上分配在氯仿中。这说明，在上述条件下，A、B 两种溶质在氯仿及水中仅作一次分配就可实现 90% 以上程度的分离。

2. 分离难易与分离因子 β 现在，我们可以用分离因子 β 值来表示分离的难易。分离因子 β 可定义为 A、B 两种溶质在同一溶剂系统中分配系数的比值。

$$\text{即：} \quad \beta = K_A / K_B \quad (\text{注：} K_A > K_B) \quad (1-2)$$

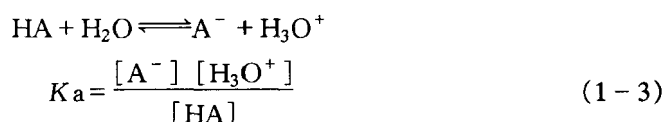
上例中， $\beta = K_A / K_B = 10 / 0.1 = 100$

就一般情况而言， $\beta \geq 100$ ，仅作一次简单萃取就可实现基本分离；但 $100 > \beta \geq 10$ ，则须萃取 10~12 次； $\beta \leq 2$ 时，要想实现基本分离，须作 100 次以上萃取才能完成； $\beta \approx 1$ 时，则 $K_A \approx K_B$ ，意味着两者性质极其相近，即使作任意次分配也无法实现分离。而实

际工作中，我们总是希望选择分离因子 β 值大的溶剂系统，以求简化分离过程，提高分离效率。

3. 分配比与 pH 对酸性、碱性及两性有机化合物来说，分配比还受溶剂系统 pH 的影响。因为 pH 的变化可以改变它们的存在状态（游离型或解离型），从而影响在溶剂系统中的分配比。以酸性物质（HA）为例，其在水中的解离平衡及解离常数 K_a 可用下式表示：

示：



两边取负对数

则：

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1-4)$$

K_a 及 $\text{p}K_a$ 均可用来表示酸性物质的酸性强弱。酸性越强， K_a 越大， $\text{p}K_a$ 值越小。若使该酸性物质完全解离，即使 HA 均转变成 A^- 则：

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \cong \text{p}K_a + \log \left(\frac{100}{1} \right)$$

故：

$$\text{pH} \cong \text{p}K_a + 2 \quad (1-5)$$

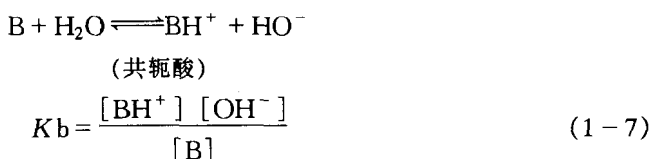
使该酸性物质完全游离，即使 A^- 均转变成 HA，

则：

$$\text{pH} \cong \text{p}K_a - 2 \quad (1-6)$$

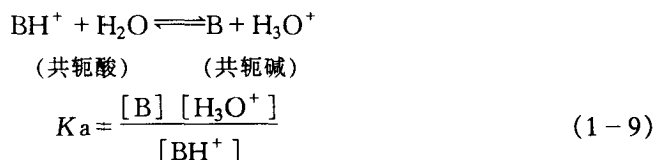
因为酚类化合物的 $\text{p}K_a$ 值一般为 9.2~10.8，羧酸类化合物的 $\text{p}K_a$ 值约为 5，故 pH3 以下大部分酚酸性物质将以非解离形式（HA）存在，易分配于有机溶剂中；而 pH12 以上时，则将以解离形式（ A^- ）存在，易分配于水中。

同理，碱性物质（B）的碱性强弱可用 K_b 或 $\text{p}K_b$ 表示：



$$\text{p}K_b = -\log K_b \quad (1-8)$$

现在，碱性物质的碱性强弱更多以其共轭酸（ BH^+ ）的解离常数 K_a 或 $\text{p}K_a$ 值表示。



$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{B}]}{[\text{BH}^+]} \quad (1-10)$$

显然，碱性越强，则其共轭酸的 K_a 值越小， $\text{p}K_a$ 值越大。与酸性物质相同，我们也可以由文献上给出的 $\text{p}K_a$ 值求出各该碱性物质呈游离型或解离型时的 pH 条件。

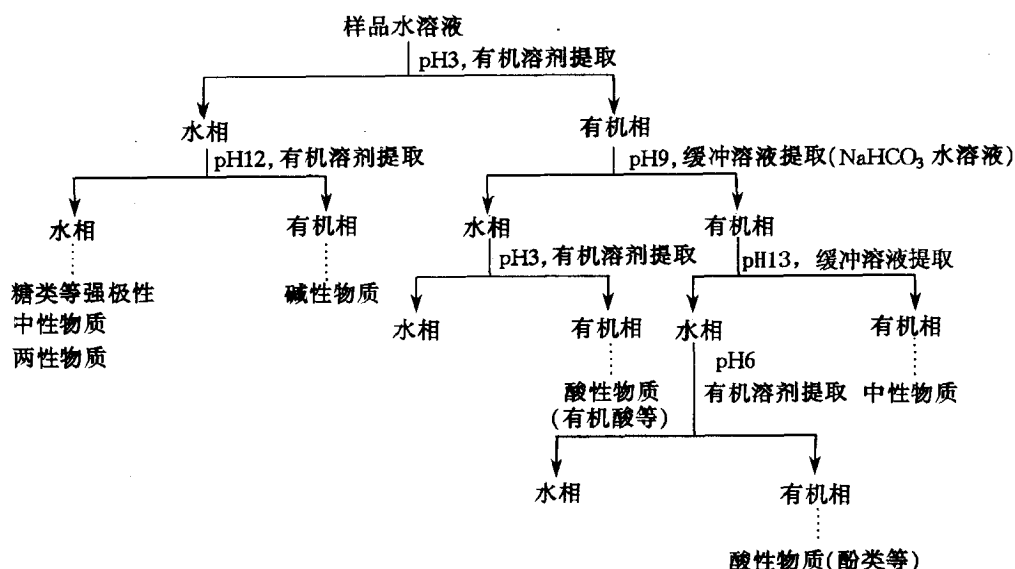


图 1-1 利用 pH 梯度萃取分离物质的模式

一般 $\text{pH} < 3$ 时，酸性物质多呈非解离状态 (HA)、碱性物质则呈解离状态 (BH^+) 存在；但 $\text{pH} > 12$ ，则酸性物质呈解离状态 (A^-)、碱性物质则呈非解离状态 (B) 存在。据此，可采用图 1-1 所示在不同 pH 的缓冲溶液与有机溶剂中进行分配的方法，使酸性、碱性、中性及两性物质得以分离。

4. 液-液萃取与纸色谱 前已叙及，分离因子 β 是液-液萃取时判断物质分离难易的重要参数。一般 $\beta > 50$ 时，简单萃取即可解决问题，但 $\beta < 50$ 时，则宜采用逆流分溶法。问题是对于未知成分组成的混合物来说，不知道混合物中各个组分在同一溶剂系统中的分配比又如何求得 β 值呢？这里可以借助纸层色谱 (PPC) 的帮助。已知 PPC 的原理与液-液萃取法基本相同， R_f 值与分配系数 K 之间有下列关系：

$$K_{\text{有机相/水相}} = \frac{1}{r} \left(\frac{R_f}{1 - R_f} \right) \quad (1-11)$$

(1-11) 式中， r 为纸层色谱定数。当色谱滤纸湿重 ($W_{\text{湿}}$) 为干重 ($W_{\text{干}}$) 的 1.5 倍时， $r=2$ 。设 A、B 两种 (或两组) 物质的 R_f 值分别为 R_{f_a} 及 R_{f_b} ，则

$$\text{分离因子 } \beta = \frac{R_{f_a} (1 - R_{f_b})}{R_{f_b} (1 - R_{f_a})}$$

式中， $R_{f_a} > R_{f_b}$

据此，可用 PPC 选择设计液-液萃取分离物质的最佳方案。

5. 液-液分配柱色谱 液-液分配柱色谱是将两相溶剂中的一相涂覆在硅胶等多孔载体上，作为固定相，填充在色谱管中，然后加入与固定相不相混溶的另一相溶剂 (流动相) 冲洗色谱柱。这样，物质同样可在两相溶剂相对作逆流移动，在移动过程中不断进行动态分配而得以分离。这种方法称之为液-液分配柱色谱法。

(1) 正相色谱与反相色谱 液-液分配柱色谱用的载体主要有硅胶、硅藻土及纤维素